結 晶 領 域	精 製 綿	普 通 ス フ	捲 縮 ス フ	虎 木 綿 I	虎 木 綿 II	普 通 人 絹	強 力 人 絹
水 和 度 (%)	104.68	316.57	265.66	200.41	189.98	264.20	302.57

如くである。水和度は径 15 cm, 1 min 3,000 回轉の脱水器中にて 3 min 脱水した後の水分含有量を化学天秤にて測定し、試料に對する百分率として計算したものである。

このように精製綿の水和度は最小、普通スフの水和度は最大で、極めて概観的ながら水和度と染色性とは反比例の關係を有する事實を知ることができる。從來染色技術上の觀念によれば水和性が優秀なものほど染色性が大なるもので、實驗結果は水和度の大なるものが却つて染色性が減少する事實を示している。この理由は乾燥時における硬化に求めるほかはなく、無變化の状態で得られる結晶領域の染色性は水和度と比例的關係を有すると考えて差支えない。またいづれも纖維自體の染色性より優位にあるものと想像せられる。但し染色現象は極めて複雑な素因の多くを有するもので、纖維の微細構造上の變化、結晶領域の配分狀態等の如き纖維の組織構造上の特徴によつて變化するは勿論、染料の構造、置換基の種類、染浴組成、染色條件等によつて本質的に異なるものである。染色現象の究明には纖維構造上の變化と同時に、染浴の物理化學的變化を同時に確認する必要があると考えられる。

總 括

(1) 前田氏法によつて加水分解を行い、洗滌乾燥し

て得られる結晶領域の染色性は、纖維自體の染色性と比較して常に劣るとは限らず、結晶領域の大きいものは却つて優秀な染色性を示すものである。

(2) 結晶領域の染色性は染料の種類、染浴組成、その他の染色條件によつて變化するが、染色性が優秀な順位を示せば次の如くである。

精製綿、虎木綿、捲縮スフ、強力人絹、普通人絹、普通スフ。

(3) 本實驗の條件下において得られる結晶領域は乾燥の際、二次的變化を惹起するため、水和度が著しいものほど硬化が甚しく、染色性も比例的な低下を示すものと認められる。

(4) 分離直後の状態をなす結晶領域の染色性は本實驗の結果と全く相違し、本質的に優秀な染色性を示し、水和度の大なるものほど良好な染着性を有すると想像せられる。従つて結晶領域の染色性の良否を決定するためには、さらにに究明を要すると認められる。

文 献

- 1) 筆者；織學誌, 8, 11, 551, (1952).
- 2) 前田；織學誌, 1, 10, 652, (1945).
- 3) Robinson, Mills: *Proc. Roy. Soc.* 131, 576, 596, (1931).
- 4) 前田；織學誌, 1, 10, 655 (1945)

第 4 報 濕潤状態における纖維素纖維結晶領域の染色性

緒 言

第 3 報において乾燥状態の結晶領域の染色性について研究した結果、乾燥を行うときは結晶領域相互が二次的變化を惹起して膠着するため、分離直後の結晶領域の表わす染色性とは著しく相違することが認められた。本報はかかる點を確認するため分離直後の水和状態をなす結晶領域の染色性について研究したものである。

實驗方法

試料の加水分解、洗滌、その他の操作はすべて前報と全く同様に行い、得られる水和状態の結晶領域を径

15 cm, 1 min 3,000 回轉の脱水器中にて 3 min 脱水した後、その 1 部を採取して水分含有量を測定し、次いで濕潤状態の結晶領域を精秤し絶對乾燥量を計算して第 3 報に示した如き條件下にて染色を行い、殘液の比色定量を行つた。

實驗結果

染色は 3 回反復して染着量の平均値を求め使用染料に對する百分率を染着率として計算した結果は次表に示す如くである。

第 1～3 表の結果は使用染料の種類に關係なく濕潤状態をなす結晶領域の染色性はいずれも纖維自體の染色性より遙かに優秀な事實を示し、第 3 報の考察が正

第1表 Direct Blue 2B の染着率

試料の 種類	中 性 浴		弱アルカリ性浴	
	繊 維	結晶領域	繊 維	結晶領域
精 製 綿	30.71	48.35	41.88	62.74
普 通 ス フ	24.73	62.86	36.26	67.64
捲 縮 ス フ	32.98	66.15	48.14	69.95
虎 木 綿 I	20.18	63.34	29.31	77.70
虎 木 綿 II	38.52	60.12	53.66	75.63
普 通 人 絹	30.92	62.99	41.51	72.03
強 力 人 絹	23.15	70.91	33.24	75.10

第2表 Direct Fast Red F の染着率

試料の 種類	中 性 浴		弱アルカリ性浴	
	繊 維	結晶領域	繊 維	結晶領域
精 製 綿	84.75	96.33	91.34	97.07
普 通 ス フ	91.99	97.05	95.97	98.11
捲 縮 ス フ	92.81	97.26	96.22	98.18
虎 木 綿 I	87.71	97.19	94.26	97.99
虎 木 綿 II	93.62	96.91	95.93	97.83
普 通 人 絹	92.20	96.38	95.45	98.08
強 力 人 絹	91.91	97.18	95.40	98.29

第3表 Direct Green BC の染着率

試料の 種類	中 性 浴		弱アルカリ性浴	
	繊 維	結晶領域	繊 維	結晶領域
精 製 綿	61.56	75.22	60.28	79.40
普 通 ス フ	46.09	73.77	53.33	83.95
捲 縮 ス フ	63.71	77.39	66.51	81.93
虎 木 綿 I	69.24	69.87	58.02	78.92
虎 木 綿 II	61.02	73.27	62.64	81.34
普 通 人 絹	44.86	73.08	55.30	82.56
強 力 人 絹	55.85	77.03	52.45	86.27

しいことを示している。分離状態をなす結晶領域は水和状態をなし、極性水酸基の配位的結合作用が著しく強大であるのみでなく、比表面積の増加により染着量が急激に増加するものと認めることができる。また各繊維の結晶領域の染色性を比較するときは重合度が高く、分離した結晶領域が長い線状體をなすものは比較的少ない事実を確認し得る。これ等の點は結晶領域を一旦乾燥した後、染色を行つた第3報の結果と正反對の結果を示すもので、重合度が低く親水性の大なる繊維の結晶領域は、重合度が高く親水性の劣る繊維の結

晶領域より優秀な染色性を表わすものと認めて差支えない。結晶領域は纖維生成過程上の物理化學的條件の變化を顯著に反映し、特有な染色舉動を表わすものであるが、但し纖維自身の表わす染色性と、その纖維より分離した結晶領域の表わす染色性とが、必ずしも比例的關係を有するとは限らない。纖維自體の染色性が他の纖維に比較して劣る場合にも、結晶領域相互を比較するときは却つて優秀な染色性を表わす場合が存在し、染色條件の變化によつて結果が甚だしい變化を示すことは、纖維の染色性が極めて複雑な因子によつて支配される事實を示すもので、さらに究明を要すると考えられる。

實驗結果の考察

結晶領域の染色性が乾燥状態と濕潤状態によつて著しく變化することは、乾燥により遊離状態にて存在する極性水酸基相互が牽引結合して安定状態に變化し親水性を低下するとともに緊密な組織を形成する結果、染料粒子の擴散浸透作用が著しく制限せられること、水酸基の配位的結合作用に基づく染着作用が減少すること等の理由によるものと想像される。このような影響を完全に防止した本實驗の結果は一層確率が大であると認めて差支えない。ここに次の二つの見解が成立する。

(A) 分離した結晶領域は纖維内部に存在する場合と全く同じ染色舉動をなすと考えする場合

(B) 分離した結晶領域は纖維内に存在する場合とは異なり、加水分解作用の影響により結晶領域が徐々に侵蝕され微分化が行われる故、染色舉動がやや異なる場合

(A) の如く考えるときは結晶領域の染色性と、纖維自體の染色性とを對比し非結晶部分の表わす染色舉動を確認することができるが、(B) の如く考えればこのような比較は困難となり、加水分解作用に對する抵抗性の如何に従つて結晶領域の染色性が甚だしく變化するであろう。そのいずれが正しいか俄かに決定し得ないが、(B) の見解が恐らく眞に近いのではないかと想像される。それ故 (A) の見解に従つて結晶部分、非結晶部分の染料に對する染着力の配分を決定しても、相當範圍の誤差を許容せねばならないと考えられるが、試みに使用した3種の染料中最も適當と認められる Direct Green BC の染着率について検討すれば第4表の如くである。第4表以下において非結晶領域とある

第 4 表 Direct Green BC の染色形態

試料の種類	結晶領域量 %	中性浴				弱アルカリ性浴			
		繊維の染着率 %	結晶領域の染着率 %	染料の配分比		繊維の染着率 %	結晶領域の染着率 %	染料の配分比	
				結晶領域 %	非晶領域 %			結晶領域 %	非晶領域 %
精製綿	64.9	61.56	48.81	79.28	20.72	60.28	51.53	85.48	14.52
普通スフ	34.4	46.09	25.38	55.07	44.93	53.33	28.88	54.15	45.85
捲縮スフ	37.6	63.71	29.10	45.68	54.32	66.51	30.77	46.26	53.74
虎木綿 I	41.9	69.24	29.27	47.97	52.03	58.02	33.07	57.00	43.00
虎木綿 II	40.9	61.02	29.97	48.72	51.28	62.64	33.27	53.11	46.89
普通人絹	36.1	44.86	26.38	58.81	41.19	55.30	29.80	53.89	46.11
強力人絹	32.5	55.85	25.03	44.82	55.18	52.45	28.04	53.46	46.54

は擬結晶領域＋非結晶領域を意味する。

第 4 表により明かに認め得る如く精製綿に染着する染料の中、結晶領域にはその 80 % 以上が染着する。この事實より精製綿の表わす色相、濃度、堅牢度等は大部分が結晶領域が表わすものであると考えて差支えないであろう。これに反して人造繊維類の染着率は繊維製造の条件により、また染色条件によつて變化するが、極めて概観的に 50 % 内外が結晶領域に染着する部分であると認めることができよう。すなわち人造繊維類の表わす染色性は繊維製造の物理化學的條件によつて變化するが、染着した染料はいずれも結晶領域と非結晶領域とにほぼ等しい分布状態をなして存在する

もので、染色の色相、濃度、堅牢度等は結晶領域のみによつて支配されるものではなく非結晶領域もまた支配的な影響を及ぼす事實を確認することができる。このように精製綿の染色形態と人造繊維の染色形態とはかなりの相違がある。この染色形態上の相違は直接染色の色相、濃度、堅牢度に反映するものと考えられ、結晶領域を基體として行われる染色は一般に堅牢で、強固な染着形態を有するものと想像される。非結晶領域が染色に關與するときは、その程度に従つて色相は鮮明化するが、強固の染着形態を形成せず染色堅牢度の低下は免れないであろう。但し以上の所論は Direct Green BC に對するもので、他の染料についても同様

第 5 表 Direct Fast Red F の染色形態

試料の種類	結晶領域量 %	中性浴				弱アルカリ性浴			
		繊維の染着率 %	結晶領域の染着率 %	染料の配分比		繊維の染着率 %	結晶領域の染着率 %	染料の配分比	
				結晶領域 %	非晶領域 %			結晶領域 %	非晶領域 %
精製綿	64.9	84.75	62.52	73.77	26.23	91.34	62.99	68.96	31.04
普通スフ	34.4	91.99	33.38	36.29	63.71	95.97	33.75	35.17	64.83
捲縮スフ	37.6	92.81	36.57	39.40	60.60	96.22	36.91	38.36	61.64
虎木綿 I	41.9	87.71	40.72	46.43	53.57	94.26	41.06	43.56	56.44
虎木綿 II	40.9	93.62	39.63	42.33	57.67	95.93	40.01	41.71	58.29
普通人絹	36.1	92.20	34.79	37.73	62.27	95.45	35.41	37.10	62.90
強力人絹	32.5	91.91	31.58	34.36	65.64	95.40	31.94	33.48	66.52

に適用し得るか否かは検討を要する。染着力の強大な Direct Fast Red F について検討すれば第 5 表に示す如くである。

第 5 表の結果は第 4 表の結果とかなりの相違がある。すなわち Direct Fast Red F の場合には Direct Green BC の場合に比較して結晶領域に染着する染料

の量が著しく減少する事實を示している。すなわち精製綿においては繊維に染着する染料のうち、約 70 % が結晶領域に染着する。但し人造繊維類においては結晶領域に染着する染料は僅かに 35 % 内外に止まるものである。これ等の事實より Direct Fast Red F の如く染着力の強大な染料は結晶領域に到達する以前に

において染着作用發現の機會を捉え、纖維表面上若くは非結晶領域に濃厚に染着するものと考えられる。かように染料が纖維に染着して結晶領域及び非結晶領域に分布する場合には、纖維の種類により常に同一の配分比をなすものではなく、染料の種類、染色條件の如何によつて特有な變化をなすものと認めることができる。染料の種類、染色條件が變化するときは染色の色相、彩度が著しく相違するのみでなく、濃度、堅牢度等も固有の變化を示す事實は、染着形態上の變化を反映するものであると考えて差支えないであらう。すなわち染料中には結晶領域に強く染着するもの、結晶領域に對する染着性が比較的少ないもの及び兩者の中間的性質を有するもの等が存在し、染色條件の變化に伴ない各々特有の染着形態を形成しつつ染着作用を發現するものと考えられる。用途により最適する染料を選定し、染色條件を調整しつつ染色を行う理由は、最も安定な染着形態に移行せしめ染色の彩度を大ならしめるとともに、堅牢度を増加するための手段として理解し得る。

總 括

前田氏法によつて得られる結晶領域を濕潤状態において直接染料にて染色を行い、纖維自體の染色性と對

比した結果、次の如き事實を確認した。

(1) 結晶領域はいずれも纖維自體の染色性より優秀の染色性を示し、同一量を採取し同一條件下において染色するときは遙かに多量の染料を固着するものである。

(2) 染料の種類、染色條件が變化するときは結晶領域の染色性もまた著しく變化するものである。

(3) 精製綿の染色形態は大部分結晶領域によつて支配されるが、人造纖維類の染色形態は非結晶部分によつて支配される場合が多く、結晶部分が染着に關與する割合は比較的小範圍に止まるものである。

(4) 染料が纖維に染着する場合には固有の染着形態を形成するもので、染着形態は纖維の結晶構造の相違によるは勿論、染料の種類、染色條件によつて相違するものである。また結晶領域の含有量のみでなく結晶粒子の大きさ、均齊度、配分状態等にも密接な關係を有するものの如くである。但し染料中には結晶部分に比較的多量に染着するもの、非結晶部分に多量に染着するもの及び兩者の中間的性質を有するもの等が存在し、その染着形態上の相違に基づき各々特有の色相、濃度、堅牢度を表わすものである。

(昭和29年8月23日受理)

繊維の結晶構造と染色性に関する研究

第3報 乾燥状態における纖維素纖維結晶領域の染色性

第4報 湿潤状態における纖維素纖維結晶領域の染色性

共立女子大學 宮坂和雄・並木トモ

STUDIES ON THE DYEING PHENOMENA IN RELATION TO THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF FIBRES.

By Kazuo Miyasaka and Tomo Namiki

(III) ON THE DYEABILITY OF THE CRYSTALLINE REGIONS OF CELLULOSE FIBRES AFTER DRYING.

Experiments with selected substantive dyestuffs, it has been confirmed that the crystalline regions of natural and regenerated cellulose fibres obtained by Maeda's method show a characteristic dyeability according to crystalline structure and the spatial distribution, size, and uniformity of crystallites. As a rule, under the same dyeing condition, the crystalline region from the fibre of higher crystallinity shows a better dyeability. The materials arranged in order of dyeability of the crystalline region concerned are as follows:

- a) Cotton, b) Tramomen, c) Curled Rayon Staple, d) Tyre Cord Rayon, e) Ordinary Rayon, f) Ordinary Rayon Staple.

This may be due to the hardening of crystalline regions while drying. The smaller the crystalline region, the more remarkable is the effect of hardening. In other words, dyeability decreases as the crystalline region becomes smaller. Generally the dyeability of a crystalline region is greater than that of the fibre itself. But dyeing behavior varies according to the dyeing conditions.

(IV) ON THE DYEABILITY OF THE CRYSTALLINE REGIONS OF CELLULOSE FIBRES WITHOUT DRYING.

By investigating the dyeability of the crystalline regions of natural and regenerated cellulose fibres by the comparative dyeing method, the following results have been obtained:

- (1) Under the same dyeing condition, the dyeability of a crystalline region is greater than that of the fibre itself.
- (2) The velocity with which the dye particles spread over the crystallized portion varies with the difference in the kind of dyestuffs as well as in crystalline structure of the fibre concerned. It may be said that, in addition to the amount of crystalline substance contained therein, the size of the crystalline regions and the degree of their orderliness may also affect the distribution of dye in the fibre.
- (3) In the case of an excellently crystallised fibre such as cotton, much more dye particles tend to permeate into the crystalline regions than into the noncrystalline regions containing pseudocrystalline regions. But in the case of poorly crystallised fibres such as viscose rayon or staple, the dye diffuses much slowly through crystalline regions than through the noncrystalline regions containing pseudocrystalline regions.

(4) It seems most probable that the difference of the distribution of dye in the crystalline and noncrystalline regions greatly affects the shade and fastness of dyeing.

(Received 23. 8. 1954)

第3報 乾燥状態における纖維素纖維結晶領域の染色性

緒 言

第1報¹⁾において報告したごとく纖維素纖維の結晶構造は纖維生成の物理化學的條件によつて異なり、結晶化度、結晶、非結晶領域の配分状態、結晶領域の安定性等は纖維の種類により特有なもので、これ等諸因子の總合結果として表わされる染色性、その他の理化學的性質は纖維構造上の相違を強く反映することが豫想せられる。本研究はかかる點を究明する一助として行つたものである。

實驗方法

前田氏法²⁾に従い各種纖維素試料を第1報と全く同一條件下において加水分解、アルカリ處理を行つて得られる残渣を濾別洗滌し、真空乾燥器中にて室温乾燥を行つたものを試料として使用した。各試料は 105°C の電氣恒溫乾燥器中にて3時間乾燥して絶體乾燥量を求め、正確に 0.5 g 採取して染色を行つた。染色は同一條件下において精製纖維についても平行的に行い、兩者の染色性を比較した。染浴は精製染料 1%，液量 50 倍量にて作成し 90°C にて1時間染色を繼續した後、ただちに蒸留水を注加し暫時靜置し傾瀉法によつて上澄液を別器に移し、次いで洗滌水を加え以下同様の操作を反復し、得られる残渣を混合し一定容となしデューボスク比色計を用いて比色を行い染着量を計算した。

使用染料は次の構造を有する3種を選定して中性染色法及び弱アルカリ性染色法によつて染色を行つた。すなわち中性染色法においては助劑を使用せず蒸留水のみにて染浴を作成し、弱アルカリ性染色法においては助劑として結晶炭酸ソーダ 2% 及び結晶芒硝 10% を加えて染浴を作成した。染料の精製は Robinson 氏法³⁾に従つて行つた。

Direct Blue 2B

Direct Fast Red F

Direct Green BC

實驗結果

實驗は同一條件下において3回反復し、その平均値を求めて染着量を計算し、使用染料に対する百分率を求め染着率として決定した。

實驗結果は次表に示すごとくである。

第1～3表の結果を検討する時は概ね次の事實を確認することができる。

(1) 精製綿結晶領域の染色性は纖維自體の染色性より大なるもので、染料及び染色條件に関係なく常に大なる染着率を表わすものである。

第1表 Direct Blue 2B の染着率

纖維の種類	中 性 染 色 法		弱アルカリ性染色法	
	纖 維	結晶領域	纖 維	結晶領域
精 製 綿	30.71	42.12	41.88	42.42
普 通 ス フ	24.73	19.91	36.26	21.07
捲 縮 ス フ	32.98	39.11	43.14	35.67
虎 木 綿 I	20.18	36.82	29.31	28.14
虎 木 綿 II	38.52	40.15	53.66	39.54
普 通 人 絹	30.92	27.98	41.51	19.79
強 力 人 絹	23.15	32.50	33.24	29.67